تاثیر عملیات حرارتی روی رفتار الکتروشیمیایی سطح آلیاژ برنز آلومینیوم-نیکل (C95500) *

عباس عباسیان[۱] علی داودی[۲] بهمن کروجی[۳]

چکیده

اثر عملیات حرارتی آلیاژ برنز آلومینیوم نیکل (C95500) روی فعل و انفعالات کاتدی سطح و رفتار خوردگی آن در محلول 3.5% NaCl با استفاده از تست‌های الکتروشیمیایی مطالعه شده است. آلیاژ در سیکل های عملیات حرارتی متفاوتی به پیشنهاد صنعت شامل کوئینچ، نرماله و پیرسازی عملیات حرارتی شدند. میکروساختار نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ‌های نوری مورد مطالعه قرار گرفته است. تستهای پلاریزاسیون اثبات می‌کند که با افزایش زمان غوطه‌وری و تشکیل لا یه محافظ، فعالیت کاتدی که تحت کنترل نفوذ اکسیژن است کاهش می‌یابد که این عامل به افزایش مقاومت به خوردگی کمک می‌کند. منحنی های پلاریزاسیون نشان دادند که رفتار پلاریزاسیون آندی برای همه نمونه‌ها تقریبا یکسان است، این موضوع نشان می‌دهد که رفتار نمونه‌های عملیات حرارتی شده تحت کنترل اکتیواسیون است. همچنین رفتار متفاوت پلاریزاسیون کاتدی اثبات می کند که آلیاژ تحت کنترل نفوذ نیز می‌باشد و همین موضوع نشان دهنده افزایش یا کاهش مقاومت به خوردگی سطح شده است.

واژه‌های کلیدی خوردگی، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، آلیاژ برنز آلومینیوم-نیکل، عملیات حرارتی، میکروساختار، محلول 3.5% NaCl.

Effect of Heat Treatment on the Electrochemical Behavior of Nickel Aluminum Bronze Alloy (C95500)

A. Abbasian A. Davoodi B.Koruji

Abstract

The effect of heat treatment of nickel-aluminum bronze alloy on the interaction of the cathodic surface and its corrosion behavior in 3.5% NaCl solution is studied. The alloy was studied under different industrially recommended heat treatments, including quenching, normalizing and aging heat treatments. The microstructure of the specimens was studied by optical microscopy. Polarization tests proved that with increasing immersion time, and the formation of the protective layer, helps extend the oxygen-diffusion controlled cathodic reactions and also increase corrosion resistance. Polarization curves showed that the anodic polarization behavior is almost the same for all samples, which suggests that activation is controlled by the heat treatment of the samples. The different behavior under the influence of cathodic polarization proves that the alloy also reflects the increase or decrease in the level of corrosion resistance.

Key Words Corrosion; Potentiodynamic Polarisation; Nickel-Aluminum Bronze Alloy; Heat Treatment; Microstructure; 3.5% NaCl Solution.

---

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۱۲/۲۱ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹٤/۱۰/۲۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مواد و پلیمر، دانشگاه حکیم سبزواری.

(۲) نویسنده مسئول: دانشیار، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه فردوسی مشهد.

Email: : a.davodi@um.ac.ir

(۳) دانشیار، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مواد و پلیمر، دانشگاه حکیم سبزواری.

DOI: 10.22067/ma.v0i29.45223

مقدمه

برنزهای آلومینیوم نیکل به‌عنوان NAB شناخته می‌شوند و از سری آلیاژهای پایه مس هستند که عموما دارای ۹-۱۲٪آلومینیوم و آهن، ٦٪ نیکل و همچنین حداکثر ۳/۵ ٪ منگنز هستند [1]. مقاومت به خوردگی بالای این آلیاژ، آن را یکی از پر کاربردترین آلیاژها در صنایع دریایی خصوصا پره‌ی کشتی‌ها و قایق‌های تندرو کرده است [1، 2]. میکروساختار آلیاژ شامل فاز α که محلول جامد غنی از مس است می‌باشد، فاز β' یا β که مارتنزیتی است و توسط فاز یوتکتوئید لایه‌ای هم چنین فازهای بین فلزی k احاطه شده است. فاز kii غنی از آهن که شکل گل رز است در مرز α/β توزیع می‌شود، فاز kiii لایه‌ای شکل است و غنی از نیکل که در مرز فاز α/β تشکیل می‌شود و فاز kiv که رسوبات ریز غنی از آهن است در فاز α تشکیل می‌شود، نهایتا فاز δ که در اثر کمبود منگنز و نیکل در ساختار بوجود می‌آید. مقاومت به خوردگی آلیاژ با تشکیل فاز β' که در مقایسه با فاز α نقش آندی را بازی می‌کند، همچنین فاز δ که بسیار مستعد خوردگی است ارزیابی می‌شود [1، 5–3]. در حالت کلی عملیات حرارتی‌های انجام شده باعث بهبود مقاومت به خوردگی می‌شود. اما عملیات حرارتی پیرسازی به هیچ وجه مناسب نیست. مشخصات میکروساختار نشان می‌دهد که در کوینچ همه فاز β به β' تبدیل می‌شود و پیرسازی در رسوب فازهای k نتیجه می‌شود. از طرف دیگر آنیل منجر به انتقال β مارتنزیتی به α و k می‌شود [8–6]. گزارشات نشان می‌دهد که آلیاژ از خوردگی فاز انتخابی بین فاز α و رسوبات بین فلزی k و خوردگی شیاری با تشکیل سل غلظتی از یون‌های مس رنج می‌برد [9]. مقاومت به خوردگی آلیاژ ارتباط مستقیمی به تشکیل اکسیدهای سطحی از جمله اکسیدهای مس و آلومینیوم با ضخامت ۹۰۰–۱۰۰۰ نانومتر دارد [10, 11]. تشکیل لایه‌های Cu_2O و Al_2O_3 باعث کاهش جریان در پتانسیل‌های نسبتا بالا می‌شود و رشد این لایه‌ها باعث افزایش شدید پتانسیل و به مقدار بسیار کم سبب افزایش جریان می‌شود. کاهش سرعت خوردگی در طول فرآیند تشکیل لایه توسط کاهش همزمان هر دو واکنش آندی در کنار رشد Cu_2O و واکنش کاتدی روی سطح توضیح داده می‌شود [10، 12].

در مطالعه حاضر از تکنیک‌های پتانسیل مدار باز، مقاومت پلاریزاسیون خطی و پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک جهت ارزیابی خوردگی استفاده شده است. فهمیده شد که نمونه کوئینچ شده بهترین رفتار مقاومت به خوردگی را دارد.

مواد و روش تحقیق

آلیاژ برنز آلومینیوم نیکل با ترکیب شیمیایی برحسب درصد وزنی عناصر مشخص شده در جدول (۱) جهت انجام آزمون‌های عملیات حرارتی و خوردگی از صنعت تهیه شده است.

عملیات حرارتی به پیشنهاد صنعت مطابق جدول (۲) روی نمونه‌ها انجام شده است.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی آلیاژ برنز آلومینیوم نیکل (C95500) (برحسب درصد وزنی) بعد از ریخته‌گری

ماده	عنصر شیمیایی (درصد وزنی)								
	Cu	Ni	Al	Fe	Zn	Pb	Sn	Mn	Si
Nickel-aluminum bronze alloy (C95500)	Bal.	4.8	10.3	4.5	<0.01	<0.01	0.018	0.9	0.06

جدول ۲ فرآیندهای عملیات حرارتی اعمال شده بر روی آلیاژ C95500

دمای تمپر شدن (درجه سانتیگراد)	زمان تمپر شدن (دقیقه)	دمای نگه‌داری (درجه سانتیگراد)	زمان نگه‌داری (دقیقه)	نام نمونه	عملیات حرارتی
---	---	۹۰۰	۳۰	A	کوئنچ در آب ۲۷ ^{o}C
---	---	۹۰۰	۳۰	B	نرماله در هوا
۵۰۰	۱۲۰	۹۰۰	۳۰	C	کوئنچ در آب ۲۷ ^{o}C
۵۰۰	۱۲۰	۹۰۰	۳۰	D	نرماله در هوا

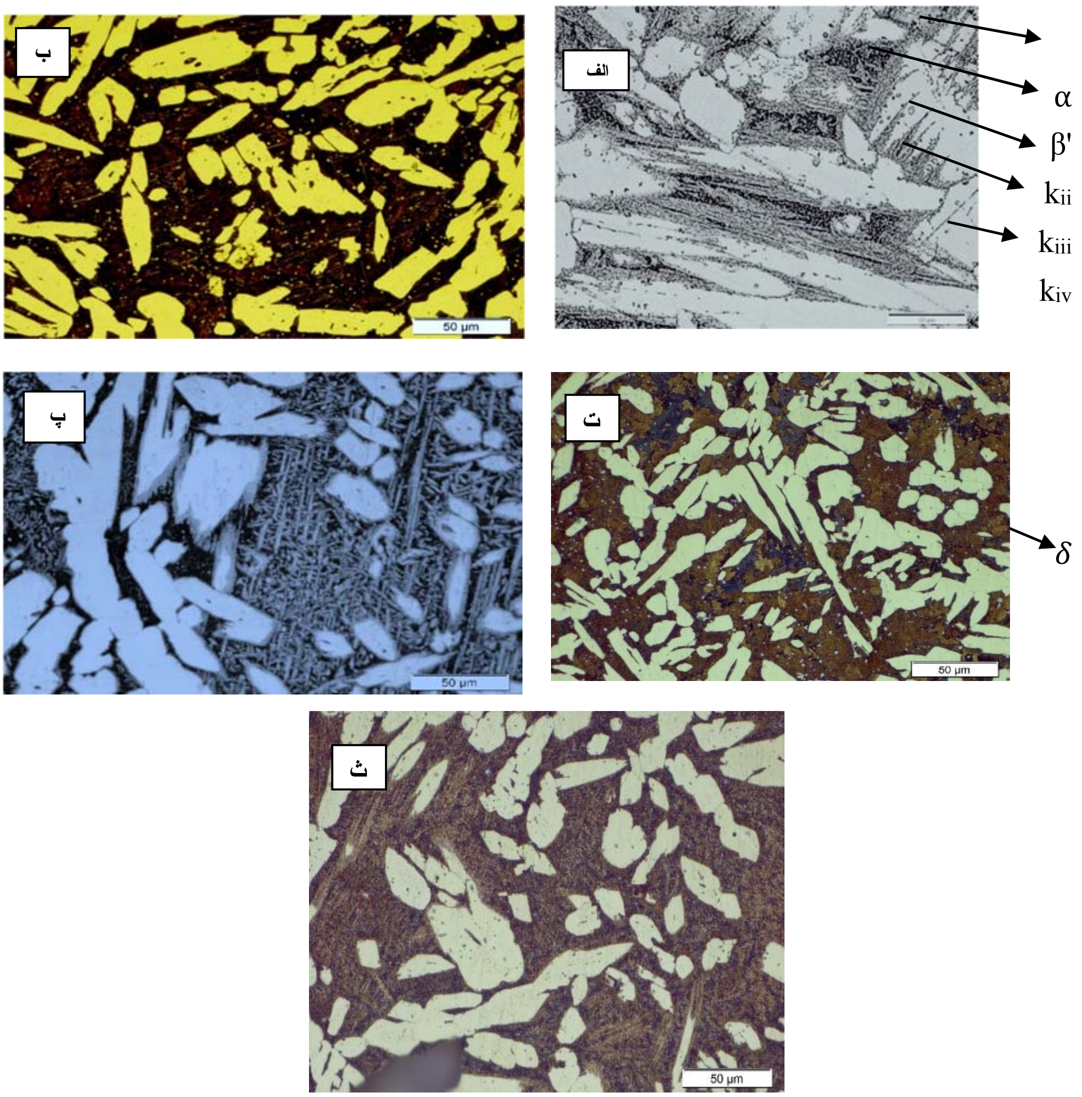
نمونه‌های مورد آزمایش که الکترود کاری را در آزمایشات به خود اختصاص می‌دهند در مساحت سطح ۰/۵٤ سانتیمتر مربع برش داده شدند و تا سمباده شماره ۳۰۰۰ برای مشاهده ریزساختار متالوگرافیکی قبل از هر تست صیقل‌کاری شدند، سپس با آب مقطر شستشو و با جریان هوای گرم کاملا خشک شدند. هم چنین برای آزمون‌های خوردگی الکتروشیمیایی تا سمباده شماره ۱۰۰۰ برای همه نمونه‌ها جهت یکسان بودن سطح در مراحل انجام آزمون استفاده شده است. محلول اچانت مورد استفاده نیز طبق استاندارد شامل ترکیب $5g\ FeCl_3 + 25ml\ HCl + 50ml\ H_2O$ انتخاب شده است. همچنین از محلول 3.5% NaCl به عنوان الکترولیت استفاده شده است.

اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی در یک سل ۳ الکترودی مرسوم شامل یک الکترود کاری که همان نمونه‌های عملیات حرارتی شده و در حالت پس از ریخته گری است، همچنین شامل یک الکترود کالومل اشباع و یک الکترود پلاتین به ترتیب به‌عنوان الکترود شمارنده و مرجع جهت انجام آزمون‌های خوردگی به کار گرفته شدند. از دستگاه پتانسیو استات مدل IVIUM هم برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی استفاده گردیده است. از نمونه‌ها در زمان‌های ۰، ۳، ٦، ۱۲، ٢٤، ٣٦، ٤٨ و ۷۲ ساعت تست الکتروشیمیایی گرفته شد، که در این تحقیق از منحنی‌های ۰، ۱۲، ۳٦ و ٤٨ ساعت جهت مقایسه و تحلیل نتایج استفاده شده است. به‌منظور دستیابی به شرایط پایدار ابتدا از همه نمونه‌ها در زمان ۰ ساعت به مدت ۳٦۰۰ ثانیه OCP گرفته شد که این زمان در مدت‌های ۳ تا ۷۲ ساعت به ٦۰۰ ثانیه رسید. برای اندازه‌گیری مقاومت پلاریزاسیون خطی، پتانسیل الکترود از ۱۰- تا ۱۰+ میلی ولت با نرخ روبش ۰/۵ میلی ولت بر ثانیه اطراف پتانسیل خوردگی اسکن شد. پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک نیز با همان نرخ روبش در محدوده پتانسیل ۳۰۰- تا ۵۰۰ میلی ولت نسبت به پتانسیل خوردگی انجام شده است. میکروسکوپ نوری مدل Olympus برای تحقیق و بررسی ریزساختار نمونه‌های عملیات حرارتی شده آلیاژ برنز آلومینیوم نیکل (C95500) استفاده شد. سطح نمونه‌ها به‌صورت مکانیکی با دوغاب آلومینا با قطر دانه ۰/۰۵ میکرومتر پولیش شده است.

نتایج و بحث

میکروساختار نمونه‌ها قبل (شکل (۱- الف)) و بعد از عملیات حرارتی در شکل(۱-الف) تا (۱-ث) نشان داده شده است. این شکل‌ها نشان می‌دهند که حرارت دادن تا دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد و سپس سرد کردن در هوا منجر به تشکیل α ویدمنشتاتن به همراه فاز α می‌گردد (شکل ۱-ب) که اگر آلیاژ از همین دما در آب کوئنچ شود ریزساختار به β' و α و δ انتقال می‌یابد (شکل ۱-پ). پیرسازی این دو نوع عملیات نیز خود دارای ریزساختار مشخص شده ای از تشکیل فاز k_{ii} ، k_{iv} و δ است که دلیل آن نیز به آزاد شدن عناصر آلیاژی آهن،

نیکل و منگنز برمی‌گردد [6، 8، 13، 14]، دمای پیرسازی ۵۰۰ درجه سانتیگراد شامل فازهای k_{iv} و δ است [15] که این فازها دارای مقدار زیادی از عناصر یاد شده هستند که می‌توان در شکل‌های ۱–ت و ۱–ث آنها را مشاهده کرد. فاز δ در عملیات کوئینچ به‌دلیل سرعت سرد کردن بالا چون فرصت تبدیل پیدا نمی‌کند در ساختار باقی می‌ماند. اما در نرماله به علت فرصتی که پیدا می‌کند به فازهای β' و k تبدیل می‌شود [16]. نمونه در حالت پس از ریخته گری همانطور که در شکل ۱–الف مشاهده شد دارای ریزساختاری شامل فازهای α، β'، k_{ii}، k_{iii} و kiv است. ریزساختار نمونه‌های C و A نیز شامل فازهای α، kii، β' و δ می‌شود.



شکل ۱ (الف) ریزساختار نمونه در حالت پس از ریخته‌گری (ب) ریز ساختار اچ شده A عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰ درجه به مدت ۳۰ دقیقه و سپس در آب کوئینچ شده است، (پ) ریز ساختار اچ شده B عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰ درجه به مدت ۳۰ دقیقه و سپس در هوا نرماله یا سرد شده است، (ت) ریزساختار اچ شده C عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰ درجه به مدت ۳۰ دقیقه نگه داشته شد و سپس در آب کوینچ شد، در مرحله دوم همین نمونه در ۵۰۰ درجه به مدت ۲ ساعت تمپر شد، (ث) ریزساختار اچ شده D عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰ درجه به مدت ۳۰ دقیقه نگه داشته شد و سپس در هوا سرد شد، در مرحله دوم همین نمونه در ۵۰۰ درجه به مدت ۲ ساعت تمپر شد

فرآیند اصـــلی خوردگی مربوط به حل ســـازی مس است که برای تشکیل کامپلکس آنیون کلرید مس عموما به‌صورت زیر تعریف می‌شود [1]:

$$Cu + 2Cl^- \rightarrow CuCl_2^- + e^- \quad (۱)$$

در غلظت‌های بالای کلرید، $CuCl_2$- هم به مقدار بیشتر تولید می‌شود. در غلظت‌های بیشتر از ۱ مول ترکیبات متفاوت دیگر مس مثل $CuCl_2^-$ و $CuCl_3^{2-}$ نیز به‌وجود می‌آیند. ترکیب‌های کلرید مس خیلی کمتر از خود مس با ثابت تعادل وابسته به صفر در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد پایدار هستند. واکنش کاتدی برجسته‌ای در محلول اتفاق می‌افتد و آن واکنش احیای اکسیژن است [1]:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (۲)$$

یون‌های کلرید نقش مهمی را در تشکیل و خواص فیلم‌های اکسید در آلیاژهای پایه مس بازی می‌کنند. اکسید مس (Cu_2O) ممکن است از طریق تعدادی از فرآیندها در محیط های شامل -Cl به وجود بیاید. توسعه تشکیل Cu_2O بستگی به یون های کلرید دارد. از طرفی، لایه‌های ضخیم‌تر Cu_2O با تشکیل شدن توسط فرآیند حل سازی/رسوب در نظر گرفته می‌شوند [5، 17].

$$2CuCl^{2-} + 2OH^- \rightarrow Cu_2O + H_2O + 4Cl^- \quad (۳)$$

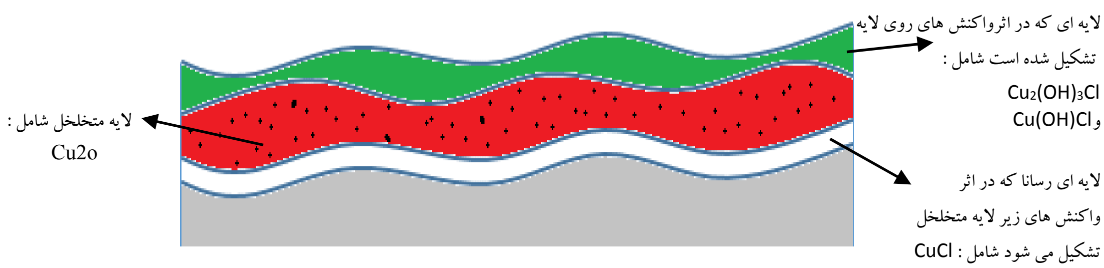
ماهیت تشکیل لایه‌ها با توجه به واکنش‌های ایجاد شده روی سطح را می‌توان در شکل (۲) مشاهده کرد.

که در اثر در معرض گذاری طولانی تر در محلول، یک لایه دیگر نیز روی لایه متخلخل تشـکیل می‌شـود که از رابطه‌های زیر پیروی می‌کند [18].

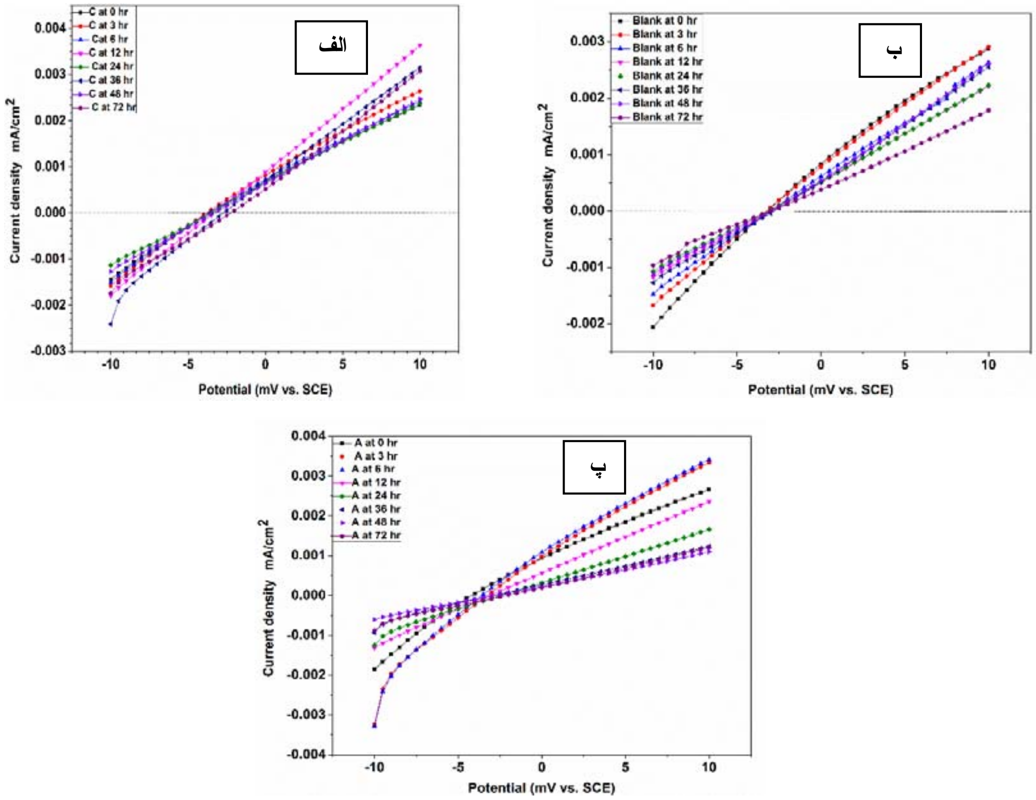
$$Cu_2O + 3H_2O \rightarrow 2Cu(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \quad (٤)$$

$$Cu_2O + 2H_2O + Cl^- \rightarrow Cu_2(OH)_3Cl + H^+ + 2e^- \quad (٥)$$

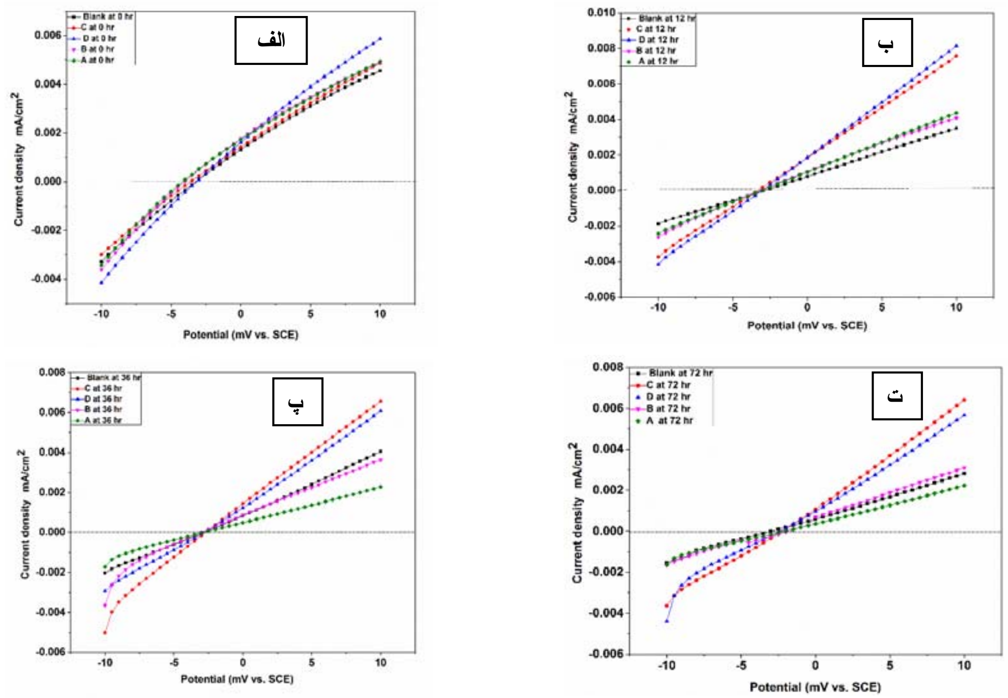
نمونه A که به مدت ۳۰ دقیقه در ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد نگه داشته شده و سپس در هوا سرد شده است پس از قرار گرفتن در محلول الکترولیت 3.5%NaCl دارای این واکنش‌هاست. این نمونه هم‌چنین از لحاظ ساختاری دارای مقدار β' بیشتری نسبت به بقیه نمونه هاست که همین موضوع باعث فعالیت سطحی بیشتر این نمونه شده است، چون اساسا همانطور که در بالا بیان شد β' بیشتر مستعد به خوردگی است، پس به تعبیری لایه سطحی در این نمونه به دلیل فعل و انفعالات کاتدی و آندی سریعتر تشکیل می‌شود که مقاومتر و احیانا ضخامت و چسبندگی بالاتری نیز دارد. از دلایل دیگری که می‌توان بیان کرد عدم حضور kiv در سطح α است زیرا وجود این رسوبات باعث خوردگی انتخابی بیشتر فاز α می شود، هم چنین فاز δ کمتر دیده می‌شود، زیرا این فاز بسیار مستعد خوردگی است و یون‌های ایجاد شده در اثر خورده شدن این فاز قادر به تشکیل اکسید محافظ نیستند [7]. منحنی‌های مقاومت پلاریزاسیون خطی نیز که در شکل‌های (۳) و (٤) نشان داده شده است این نتایج را تصدیق می‌کند.



شکل ۲ شماتیک لایه های تشکیل شده روی سطح در زمان نگه داری طولانی در محلول 3.5% NaCl



شکل ۳ منحنی‌های مقاومت پلاریزاسیون خطی نمونه‌ها در محلول 3.5% NaCl در ۷۲-۰ ساعت غوطه‌وری: (الف) C، (ب) در حالت پس از ریخته گری و (پ) A



شکل ٤ مقایسه منحنی‌های مقاومت پلاریزاسیون خطی نمونه‌های متفاوت با یکدیگر در محلول 3.5% NaCl در زمان‌های مختلف: (الف) ۰ ساعت، (ب) ۱۲ ساعت، (پ) ۳٦ ساعت و (ت) ۷۲ ساعت

اندازه‌گیری مقاومت پلاریزاسیون خطی در محدوده‌-۱۰ تا ۱۰ میلی ولت انجام گرفته است. قابل توجه است که نمودارهای مقاومت پلاریزا سیون خطی دارای دو ناحیه کاتدی و آندی هستند که هر کدام یک خاصیت از سطح را بیان می‌کنند. اگر شیب نمودار در ناحیه آندی طبق رابطه زیر بالا باشد یعنی مقاومت نمونه در آن زمان (مثلا ۷۲ ساعت) بالاست و نمونه دارای فعالیت آندی کمتری است.

$$Slope = \Delta E/\Delta i \quad (۱)$$

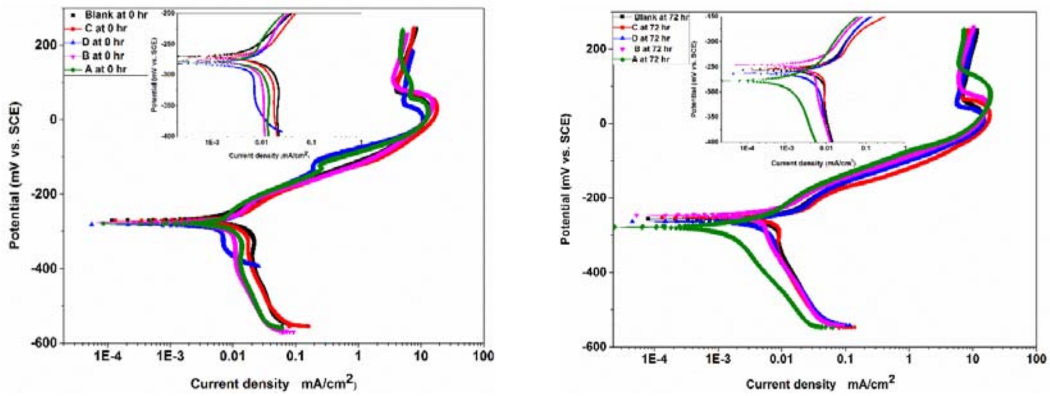
شکل (۳) نشان می‌دهد که نمونه‌ها به‌صورت معمول ابتدا یک لایه سطحی روی خود تشکیل می‌دهند مثلا در زمان ۰ یا ۳ ساعت، که این لایه به مرور زمان و با حملات یون‌های خورنده از بین می‌رود و یا اثرش کاهش پیدا می‌کند و دوباره خود را ترمیم کرده و دارای مقاومت بالاتری می‌شود. به‌عنوان مثال در نمونه C که داری کمترین مقاومت به خوردگی است این موضوع اینگونه رقم می‌خورد که در ساعات اولیه در معرض‌گذاری مقاومت به خوردگی و تشکیل لایه‌های اکسیدی مناسب است و لایه در همان زمان‌های اولیه تشکیل می‌گردد، اما با گذشت زمان و رسیدن به ۱۲ ساعت این لایه تخریب می‌شود

و مقاومت به خوردگی افت شدید پیدا می‌کند که مجددا سطح با محصولات خوردگی لایه را ترمیم می‌کند و مقاومت افزایش پیدا می‌کند [19]. در این منحنی‌ها مشاهده می‌شود که نمونه A در ۷۲ ساعت غوطه‌وری دارای مقاومت به خوردگی بیشتری برحسب شیب‌های به‌دست آمده در جدول (۳) (شیب‌های حاصل از نمودارهای مقاومت پلاریزاسیون خطی مقاومت را نشان می‌دهند) نسبت به بقیه نمونه‌ها است و نمونه C وضع مناسبی ندارد. نمونه A در زمان‌های اولیه غوطه‌وری فعالیت خوردگی بسیار بالایی دارد به گونه‌ای که در نسبت با بقیه نمونه‌ها دارای مقاومت به خوردگی بسیار ضعیفی است (شکل٤-الف). اما شکل‌های (٤-ب) و (٤-پ) و (٤-ت) نشان می‌دهند که با گذشت زمان و تشکیل لایه مقاوم سطحی به تدریج مقاومت به خوردگی این نمونه از دیگر نمونه‌ها بیشتر شده است.

شکل (٥-الف و ٥-ب) آزمون پلاریزاسیون تافل را برای زمان‌های غوطه‌وری ۰ و ۷۲ ساعت نشان می‌دهد.

جدول ۳ پارامترهای مقاومت پلاریزاسیون خطی برای آلیاژ عملیات حرارتی شده C95500 در محلول NaCl 3.5% برای ۷۲-۰ ساعت غوطه‌وری

Time	R_p ($\Omega.cm^2$) Blank	D R_p($\Omega.cm^2$)	C R_p($\Omega.cm^2$)	R_p($\Omega.cm^2$) B	A R_p($\Omega.cm^2$)
0 hour	2571	2050	2610	2523	2619
3 hour	2715	2563	2327	2289	1938
6 hour	3198	2259	2536	2282	1935
12 hour	3654	1633	1784	3019	2971
24 hour	3799	3115	2650	3204	4122
36 hour	3327	2237	1911	3552	5764
48 hour	3384	2924	2538	3544	6628
72 hour	4852	2405	2049	4303	5714



شکل ۵ مقایسه منحنی های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک انواع نمونه ها در محلول 3.5% NaCl در ۰ و ۷۲ ساعت:
(الف) ۰ ساعت و (ب) ۷۲ ساعت

پارامترهای الکتروشیمیایی شامل پتانسیل خوردگی (Ecorr)، دانسیته جریان خوردگی (icorr)، شیب‌های تافل آندی و کاتدی (β_a و β_c)، مقاومت پلاریزاسیون (RP) به‌دست آمده و در جدول‌های (٤) و (٥) برای زمان‌های ۰ و ۷۲ غوطه‌وری لیست شده است. این نکته نیز حائز اهمیت است که میانگین ٤ بار تکرار پذیری در رسم شیب های تافل به دلیل تفاوت چشمگیر در شاخه‌های کاتدی و آندی محاسبه گردیده است. لازم به ذکر است که دانسیته جریان خوردگی توسط رابطه زیر محاسبه گردیده است [20].

$$i_{corr} = \frac{1}{2.303\left(\frac{1}{\beta_a}+\frac{1}{\beta_c}\right)} \qquad (۲)$$

منحنی‌های پلاریزاسیون نشان می‌دهند که شاخه آندی تحت کنترل اکتیواسیون است و شاخه کاتدی تحت کنترل نفوذ اکسیژن، و فعالیت آندی و دانسیته جریان آندی همه نمونه تقریبا مشابه است. فقط آنچه که در مورد این شاخه می‌توان بیان کرد این است که در پتانسیل تقریبا ۱۰۰ (mV vs. SCE) دانسیته جریان کاهش نسبتا اندکی دارد که دلیل آن می‌تواند تشکیل لایه Cu_2O و یا Al_2O_3 باشد. این موضوع در ۰ ساعت دیده می‌شود، علت آن این است که هنوز واکنش‌های شیمیایی روی سطح اتفاق نیفتاده است، اما در ۷۲ ساعت این‌گونه پیک‌ها در منحنی‌ها مشاهده نمی‌شود، چون لایه محافظ تشکیل شده است.

با توجه به شکل (۵–الف) چنین استنباط می‌شود که در زمان ۰ ساعت فعالت کاتدی همه نمونه‌ها بالاست و نمونه‌ها تقریبا به‌طور یکسان در مقابل اعمال پتانسیل اضافی از خود واکنش نشان می‌دهند. اما با گذشت زمان غوطه‌وری و تشکیل لایه محافظ سطحی نفوذ اکسیژن به کندی صورت می‌گیرد و همین موضوع باعث می‌شود که فعالیت کاتدی سطح در زمان غوطه‌وری ۷۲ به شدت کاهش پیدا کند (شکل ۵–ب)، که این واقعیت در نمونه E که بالاترین مقاومت پلاریزاسیون و کمترین دانسیته جریان خوردگی دارد نمایان است. اما نمونه A در ۷۲ ساعت دارای بالاترین دانسیته جریان خوردگی است.

لایه‌های تشکیل شده روی سطح به دلیل اینکه هم رسانایی جریان دارند و هم متخلخل هستند بنابراین خیلی سریع می‌توانند خود را ترمیم کنند [5، 17]، هم چنین باید از نفوذ اکسیژن نیز جلوگیری کنند زیرا باعث تسریع خوردگی و فعالیت بیشتر سطح می‌شود [21، 22]. از آن جایی که در ۷۲ ساعت غوطه‌وری لایه محافظ سطحی تشکیل شده است، بنابراین با اعمال پتانسیل دیگر تسریعی در خوردگی مشاهده نمی‌شود. آنچه که در منحنی مربوط به نمونه E دیده می‌شود این است که شیب‌های تافل کاتدی و آندی کمتر از بقیه نمونه‌ها است و در نمونه A که دارای دانسیته جریان خوردگی بیشتر است این موضوع بر عکس است، یافته‌های مربوط به نتایج پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک تقریبا نتایج مقاومت

پلاریزاسیون خطی را تصدیق می‌کند.

اما قابل ذکر است که منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک مقداری از مقاومت پلاریزاسیون خطی متفاوت هستند، علت آن این است که در پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک اعمال پتانسیل از صفر شروع نمی‌شود، بلکه ابتدا با اعمال پلاریزاسیون کاتدی نسبتا بالا ۳۰۰-۲۰۰ میلی ولت و سپس پلاریزاسیون آندی بالا حدود ۵۰۰ میلی ولت (نسبت به OCP) نمونه را پلاریزه کرده و از آن نتایج استخراج می‌شود، این موضوع هم در ۰ ساعت و هم در ۷۲ ساعت صدق می‌کند اما در مقاومت پلاریزاسیون خطی فعالیت سطح بررسی می‌شود، و اعمال پتانسیل آنقدر ضعیف است (بین ۱۰- تا ۱۰+ میلی ولت) که می‌توان از آن صرف‌نظر کرد. یعنی با همین پتانسیل ضعیف ابتدا لایه محافظ با فعل و انفعالات سطحی تشکیل می‌شود و سپس در پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک هم به‌صورت کاتدی و هم آندی نمونه‌ها پلاریزه می‌شوند. و البته همین موضوع باعث تفاوت چندان کم در نتایج حاصل از پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک و مقاومت پلاریزاسیون خطی می‌شود.

تطابق ریز ساختار با نتایج حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک نیز به این صورت است که در نمونه E به‌دلیل α بالا و بدون رسوبات ریز kiv که خود از طرفی از خوردگی انتخابی جلوگیری کرده و از طرف دیگر خود α نیز مقاوم به خوردگی است، هم‌چنین نمونه E فاز δ کمتری نسبت به A دارد، نهایتا تشکیل لایه محافظ نسبتا ضخیم و با چسبندگی خوب به واسطه فاز خورنده β' سبب شده که این نمونه با عملیات حرارتی بیان شده دارای بهترین مقاومت به خوردگی در زمان‌های طولانی غوطه‌وری شود.

جدول ٤ پارامترهای پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک الکتروشیمیایی برای آلیاژ عملیات حرارتی شده C95500 در محلول 3.5% NaCl برای ۰ ساعت غوطه وری

Samples at 0 (hour)	E_{corr} (mV vs. SCE)	I_{corr} mA/cm^2	R_p Ω.cm^2	$\boldsymbol{\beta_a}$ mV/dec	$\boldsymbol{\beta_c}$ mV/dec
Blank	-268	0.0049	2559	0.059	0.048
D	-282	0.0045	3999	0.061	0.144
C	-271	0.0081	2611	0.081	0.126
B	-275	0.0053	3582	0.066	0.145
A	-277	0.0052	3632	0.106	0.075

جدول ۵ پارامترهای پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک الکتروشیمیایی برای آلیاژ عملیات حرارتی شده C95500 در محلول 3.5% NaCl برای ۷۲ ساعت غوطه وری

Samples at 72 (hour)	E_{corr} (mV vs. SCE)	I_{corr} mA/cm^2	R_p Ω.cm^2	$\boldsymbol{\beta_a}$ mV/dec	$\boldsymbol{\beta_c}$ mV/dec
Blank	-257	0.0043	2957	0.044	0.097
C	-254	0.0068	2496	0.046	0.566
D	-264	0.0036	4060	0.045	0.151
B	-247	0.0039	5125	0.056	0.270
A	-279	0.0009	14845	0.043	0.116

نتیجه‌گیری

تاثیر عملیات حرارتی روی ریز ساختار، رفتار پلاریزاسیون خطی و پلاریزاسیون کاتدی آلیاژ برنز آلومینیوم نیکل (C95500) تحقیق شد. نتایج زیر از مطالعه حاضر به دست آمده است:

۱- اعمال تست های متنوع عملیات حرارتی نشان داد که رفتار خوردگی آلیاژ در محلول 3.5% NaCl متفاوت است و آلیاژ دچار کاهش و افزایش نرخ خوردگی در زمان‌های نگه‌داری متفاوت می‌شود که در این میان بهترین نتیجه را به‌صورت معمول نمونه‌های ۷۲ ساعت نگه‌داری به خود اختصاص دادند.

۲- نتایج حاصل از تست‌های عملیات حرارتی و خوردگی نشان داد که هر چقدر فاز β' در سطح افزایش داشته باشد مقاومت به خوردگی آلیاژ در محلول افزایش می‌یابد که علت آن افزایش فعالیت کاتدی سطح و تشکیل لایه‌های اکسیدی محافظ و قوی روی سطح می‌باشد، این موضوع در تست‌های پلاریزاسیون خطی بهتر خود را نشان می‌دهد.

۳- با توجه به نتایج پلاریزاسیون خطی، نمونه E (عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه و کوئینچ شده در آب) که در محلول 3.5% NaCl به مدت ۷۲ ساعت نگه داشته شد، بهترین رفتار خوردگی را دارد.

٤- سطح آلیاژ طبق نتایج به‌دست آمده از تست‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک پسیو نمی‌شود، اما افزایش مقاومت به خوردگی به دلیل فعالیت کاتدی سطح و اینکه سطح تحت کنترل نفوذ اکسیژن و یون خورنده قرار گرفته می‌شود است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از دانشگاه حکیم سبزواری و خصوصا گروه مهندسی مواد جهت فراهم نمودن مواد لازم در طول دوره انجام پروژه تشکر و قدردانی می‌نماید.

مراجع

1. Wharton J.A., et. al., "The corrosion of nickel–aluminium bronze in seawater", *Corrosion Science*, Vol. 47, No. 12, pp. 3336-3367, (2005).

2. Pidaparti R.M., et. al., "Classification of corrosion defects in NiAl bronze through image analysis", *Corrosion Science*, Vol. 52, No. 11, pp. 3661-3666, (2010).

3. Robert Z.C.a.J.F., "Sea Water Corrosion of Nickel-Aluminum Bronze", *Transactions of the American Foundrymen's Society*, Vol. 82, pp. 71-78, (1974).

4. Barik R.C., et. al., "Erosion and erosion–corrosion performance of cast and thermally sprayed nickel–aluminium bronze", *Wear*, Vol. 259, No. 1–6, pp. 230-242, (2005).

5. Wharton J.A., Stokes K.R., "The influence of nickel–aluminium bronze microstructure and crevice solution on the initiation of crevice corrosion", *Electrochimica Acta*, Vol. 53, No. 5, pp. 2473-2463, (2008).

6. McNelley T.R., "The Isothermal Deformation of Nickel Aluminum Bronze in Relation to the Friction Stir Processing", *Naval Postgraduate School*, pp. 71, (2004).

7. Chen R.-p., et. al., "Effect of heat treatment on microstructure and properties of hot-extruded nickel-

aluminum bronze", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 17, No. 6, pp. 1254-1258, (2007).

8. Vakilipour Takaloo A., Mazar Atabaki M.R.D., Mokhtar K., "Corrosion Behavior of Heat Treated Nickel-Aluminum Bronze Alloy in Artificial Seawater", *Materials Sciences and Applications*, Vol. 2, pp. 1542-1555, (2011).
9. Exner A.S.a.H.E., "The Corrosion of Nickel-Aluminium Bronzes in Seawater-I. Protective Layer Formation and the Passivation Mechanism", *Corrosion Science*, Vol. 34, pp. 1793, (1993).
10. Kear G., Stokes K.R., Walsh F.C., "Electrochemical Corrosion Behaviour of 90-10Cu-Ni Alloy in Chloride-Based Electrolytes", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 34, pp. 659, (2004).
11. Kear G., Stokes K.R., Walsh F.C., "Electrochemical Corrosion of Unalloyed Copper in Chloride Media—A Critical Review", *Corrosion Science*, Vol. 47, pp. 1694, (2004).
12. Kear G., B.D.B.a.F.C.W., "Electrochemistry of Non-Aged 90-10 Copper-Nickel Alloy (UNS C70610) as a Function of Fluid Flow Part 1: Cathodic and Anodic Characteristics", *Electrochimica Acta*, Vol. 52, pp. 1889-1898, (2007).
13. Hasan F., Lorimer G.W., Ridley N., "The Morphology, Crystallography, and Chemistry of Phases in s-Cast Nickel-Aluminum Bronze", *Metallurgical Transactions*, Vol. 13, pp. 1337, (1982).
14. Culpan E.A., "Microstructural characterization of nickel aluminium bronze". *Journal of Materials Science*, Vol. 13, pp. 1647-1657, (1978).
15. Moradlou M., Emadi R., Meratian M., "Effect of Magnesium and Nickel on the Wear and Mechanical Properties of Casting Bronzes", *Journal of American Science*, Vol. 7, pp. 717-722, (2011).
16. Jahanafrooz A., Lorimer G.W., Ridley N., "Microstructural Development in Complex Nickel-Aluminum Bronzes", *Metallurgical Transactions*, Vol. 14, pp. 1951, (1983).
17. Wharton J.A., Stokes K.R., "Analysis of nickel–aluminium bronze crevice solution chemistry using capillary electrophoresis", *Electrochemistry Communications*, Vol. 9, No. 5, pp. 1035-1040, (2007).

R.J.K. Wood, S.P.H., D.J. Schiffrin, "Mass transfer effects of non-cavitating seawater on the corrosion of Cu and 70Cu-30Ni", *Corrosion Science*, 1990. 30: p .1181-1201.

19. K.S. Tan, J.A.W., R.J.K. Wood, "Solid Particle Erosion-Corrosion Behavior of a Novel HVOF Nickel Aluminum Bronze Coating for Marine Applications-Correlation Between Mass Loss and Electrochemical Measurements, *Wear*, 2005. 258: p. 629-640.
20. McCafferty E., "Introduction to Corrosion Science", Springer, (2010).

T. Jiang, G.M.B., Determination of the kinetic parameters of oxygen reduction on copper using a rotating ring single crystal disk assembly ($RRD_{Cu(h\,k\,l)}E$), *Electrochim. Acta*, 52: p. 4487-4496, (2007).

22. H. Huang, X.G., G. Zhang, Z. Dong, The effects of temperature and electric field on atmospheric corrosion behavior of PCB-Cu under absorbed thin electrolyte layer, *Corrosion Science*, 53: p. 1700-1707, (2011).